

铁磁形状记忆合金 Ni-Mn-Ga 单晶的马氏体孪晶 再取向应力应变行为*

邓丽芬 李岩 蒋成保 徐惠彬
(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 采用定向凝固区熔法制备了铁磁形状记忆合金 $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$, $Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$ 和 $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$ 晶体. 用线切割切取 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的长方体单晶, X 射线极图法测定单晶体的生长方向与 $[100]$ 方向相差小于 5° . 沿单晶试样的 3 个边分别进行压缩实验, 研究马氏体孪晶再取向应力应变行为. 结果表明, 沿单晶生长方向为孪晶再取向最有利方向, 孪晶再取向应力最小, 仅为 3—7 MPa. 压缩能有效地提高马氏体变体的有序化和择优化, 形成近单变体状态.

关键词 形状记忆合金, Ni-Mn-Ga, 马氏体孪晶, 应力-应变

中图法分类号 TG139.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)12-1290-05

MARTENSITIC TWINS REORIENTATION AND STRESS-STRAIN BEHAVIOR OF FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS Ni-Mn-Ga SINGLE CRYSTALS

DENG Lifan, LI Yan, JIANG Chengbao, XU Huibin

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

Correspondent: XU Huibin, professor, Tel: (010)82317117, E-mail: xuhb@buaa.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271002 and 50131010)

Manuscript received 2004-01-04, in revised form 2004-05-08

ABSTRACT Ferromagnetic shape memory alloys $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$, $Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$ and $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$ single crystals were prepared by zone-melting unidirectional solidification. The orientations of the cut single crystals were determined by X-ray diffraction method. The Ni-Mn-Ga crystal growth direction is along $[100]$ with the deviation less than 5° . The martensitic twins reorientation process was detected by the stress-strain curves. The compression experiments along different directions were performed, respectively. The results show that the compression improves the texture of favorable martensitic variants and turns them into a single martensitic variant by martensite reorientation.

KEY WORDS shape memory alloy, Ni-Mn-Ga, martensitic twin, stress-strain

Heusler 型 Ni_2MnGa 合金兼具铁磁性和热弹性马氏体相变特性^[1]. 1996 年, 美国 MIT 的研究人员在 Ni_2MnGa 单晶中获得了 0.2% 的可逆磁场驱动应变^[2], 此后, 这种兼具形状记忆合金大输出应变和磁致伸缩材料高响应频率特点的新型铁磁记忆合金成为智能材料领域的研究热点^[3-7]. 作为新型传感器材料和驱动材料, 这类合金在航空、航天、声纳和机器人等领域展现出了良好的应用前景.

目前, 得到人们普遍认同的 Ni-Mn-Ga 合金产生磁

致应变的机制是由 O'Handley 等人^[8]提出的磁场诱发马氏体孪晶界移动模型. 该理论认为, 当温度低于马氏体相变温度 M_s 和磁性转变温度 T_c 时, Ni-Mn-Ga 合金呈铁磁性马氏体态, 具有较强的磁各向异性 (一般为 10^5 J/m^3 数量级^[9]), 在磁场作用下马氏体孪晶界受 Zeeman 能 ($M_s^* \cdot H$) 作用发生位移, 通过孪晶再取向实现大的磁致应变 (其中, M_s^* 为饱和磁化强度, H 为外加磁场强度). 由于马氏体变体的自协作效应, 各个马氏体变体的磁致应变相互抵消, 因此, 较大的磁致应变必须在马氏体变体择优排列或近似单变体的单晶材料中才可能实现^[2,8]. 图 1 为记忆合金马氏体态的应力-应变曲线示意图, 图中 σ_{twin} 为孪晶再取向应力, 对应的孪晶再取向应变为 ϵ_{twin} . 从图可见, 该曲线可分为 3 个主要阶段: 第 1 阶段, $\sigma < \sigma_{\text{twin}}$, 为马氏体变体的弹性变形; 第 2 阶段,

* 国家自然科学基金资助项目 50271002 和 50131010

收到初稿日期: 2004-01-04, 收到修改稿日期: 2004-05-08

作者简介: 邓丽芬, 女, 1979 年生, 硕士生

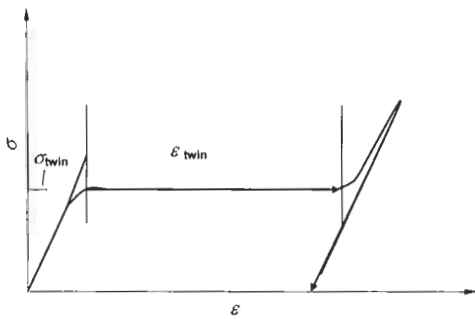


图 1 马氏体单变体的典型应力-应变曲线示意图

Fig.1 Schematic of the typical stress-strain (σ - ϵ) curve of single martensitic variant

$\sigma = \sigma_{twin}$, 为马氏体孪晶再取向过程; 第 3 阶段, $\sigma > \sigma_{twin}$, 孪晶再取向基本完成, 由多变体转变成单一取向变体, 当应力继续提高, 开始发生塑性变形. 磁场所作的功理论上应该与压缩过程中应力所作功一致 [10], 即 $M_s^* \cdot H = \sigma_{twin} \cdot \epsilon_{twin}$, 最大可实现磁致应变等于 ϵ_{twin} . 此外, 研究表明 [9], 尽管非调制型马氏体结构 Ni-Mn-Ga 合金的理论磁致应变值大于 20%, 但是其实验磁致应变值小于 0.02%, 这是因为这类合金的马氏体孪晶再取向应力为 10—20 MPa, 比可产生大磁致应变的调制型马氏体结构 Ni-Mn-Ga 合金马氏体孪晶取向应力 (1—2 MPa) 大一个数量级, 低的马氏体孪晶取向应力有利于磁致应变的产生. 故降低 Ni-Mn-Ga 合金 (尤其是具有非调制马氏体结构的 Ni-Mn-Ga 合金) 的马氏体孪晶取向应力, 是实现其大的磁致应变的重要途径, 而这方面尚缺乏系统的研究.

本工作制备了室温下分别具有奥氏体、调制型和非调制型马氏体结构的 Ni-Mn-Ga 单晶试样, 系统研究了 Ni-Mn-Ga 单晶的马氏体孪晶应力应变行为.

1 实验方法

将纯度分别为 99.9%, 99.7% 和 99.99 % 的 Ni, Mn 和 Ga 单质金属按照名义成分 (原子分数, %) 为 $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$, $Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$ 和 $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$ 配料. 在真空电弧炉中, 多次抽真空到 3×10^{-3} Pa 后充入保护气氛 Ar, 反复熔炼 4 次后浇铸成直径为 7.2 mm, 长约为 100 mm 的铸棒用作单晶生长胚料. 然后采用区熔法在 XLL 500 定向生长炉中以高纯 Ar 保护, 以 10 mm/h 的生长速度拉制单晶棒. 从单晶棒中线切割截取得到长方体单晶试样, 3 个相互垂直的边分别用 m, n 和 h 表示, 其中 h 边为单晶棒生长方向 [100], m 和 n 与 h 垂直, 分别对应 [010] 和 [001]. 切割后的试样用于单轴压缩以及随后的磁致应变实验.

采用 X 射线衍射谱标定相结构, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$; 用 X 射线衍射测量 m, n 和 h 轴的方向时, α 和 β 角的扫

描速度均为 $5^\circ/\text{min}$, 两者均在 Rigaku D/Max 2200 PC X 射线衍射仪 ($CuK\alpha$) 上进行. 相变温度由差热扫描量热分析仪 (DSC) (NETZSH STA 449) 测定, 冷却和加热速度均为 10 K/min. 磁性转变温度 T_c 由热重 (TG) (Netzsch STA 449) 曲线标定, 具体方法见文献 [11]. 单轴压缩实验在 MTS 880 上进行, 加载速率为 0.05 mm/min, 加载和卸载速率分别为 0.05 和 0.3 mm/min.

2 实验结果及讨论

2.1 相变与结构

图 2 为 $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$ 单晶试样的 DSC 和 TG 曲线. 由图可见, 在 DSC 曲线上靠近马氏体相变峰的右边有一个小的突起, 与 TG 加热曲线上的转折点对比可见, 两者很接近. 这说明此 DSC 曲线上的小的突起对应于 Curie 温度转变, 磁性转变与马氏体相变几乎同时发生. 3 种不同成分的 Ni-Mn-Ga 单晶相变温度和磁性转变温度见表 1. 从表可见, 室温下只有 $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$ 为奥氏体立方相, $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$ 和 $Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$ 均为磁性马氏体态.

图 3 为在室温下经 1083 K 退火 1 h 后淬火处理的 $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$ 和 $Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$ 粉末的 X 射线衍射图谱. 结果表明, $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$ 为调制型正交马氏体结构, $Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$ 为无调制型四方马氏体结构.

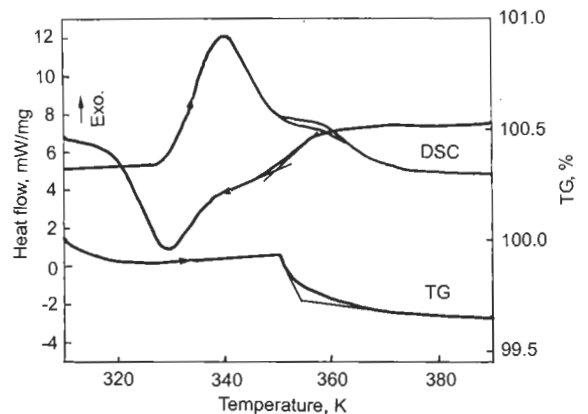


图 2 $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$ 单晶试样的 DSC 和 TG 曲线
Fig.2 DSC and TG curves of $Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$ single crystal

表 1 3 种不同成分 Ni-Mn-Ga 单晶的马氏体相变温度和磁性转变温度

Table 1 The transformation temperatures of martensite (M_s, M_f), austenite (A_s, A_f) and magnetic transition (T_c) of three Ni-Mn-Ga single crystals with different compositions

	(K)				
Sample	M_s	M_f	A_s	A_f	T_c
$Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$	349.3	331.1	321.3	336.8	353.8
$Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$	384.4	402.5	415.8	432.8	383.3
$Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$	270.1	250.0	267.1	274.4	400.2

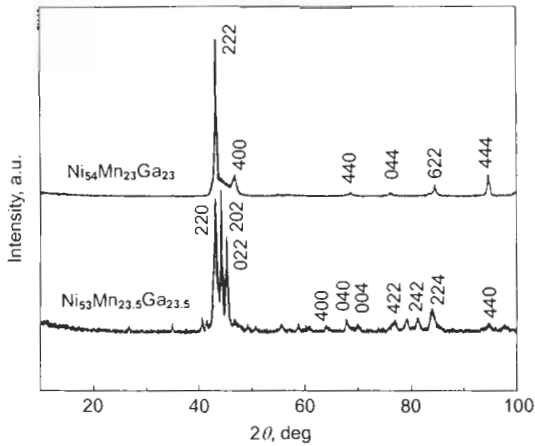


图 3 1083 K 退火 1 h 后淬火 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 和 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ 粉末的室温 X 射线衍射图

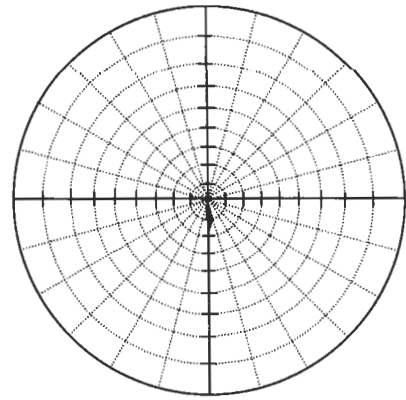
Fig.3 RT XRD patterns of orthogonal $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ and tetragonal $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ powders quenched into water after 1 h annealing at 1083 K

2.2 马氏体孪晶应力应变行为

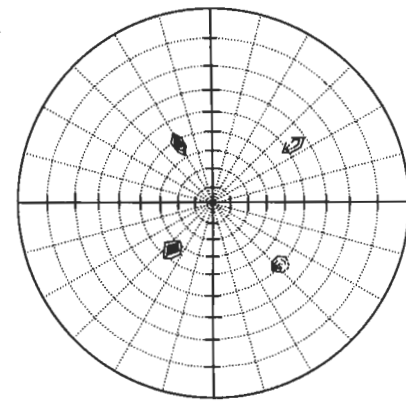
长方体试样 3 个边 m, n, h 与 $[010], [001], [100]$ 并非严格平行. 图 4 给出了 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 样品 $[100]$ 以及 $\langle 110 \rangle$ 在 (100) 极图上的位置. 由图可见, 各轴偏差均在 5° 左右. 图中取向点有一个范围是因衍射峰宽度引起, 不代表取向分散性.

图 5 为 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 长方体块状单晶试样的多次压缩曲线. 每条曲线根据其压缩的先后顺序和压缩方向命名, 前面的数字代表总压缩的顺序, 后面的字母代表压缩方向. 例如, $1n$ 曲线表示第 1 次沿 n 边(轴)的压缩曲线. 约在 20 MPa 时出现近似应力平台, 到 30 MPa 后应力开始迅速上升, 此应力平台对应的应变约为 4%, 这个过程即对应一个马氏体孪晶再取向过程. 然后沿 m 边进行第 2 次压缩如 $2m$ 曲线所示, 可以看到此方向的应力平台约在 50 MPa 出现, 曲线上有两次应力上升过程, 这与两种取向变体在应力作用下再取向过程有关, 形成马氏体变体排列有序化和择优化, 对应的总应变约为 6%. 第 3 次沿 h 边方向压缩曲线如 $3h$, 此方向的应力平台很低, 约为 3—7 MPa. m, n 和 h 边 3 个方向上的应力平台分别依次降低为 50—60, 20—30 和 3—7 MPa, 所以, h 边为最易压缩方向. 故 Ni-Mn-Ga 单晶生长方向(即 h 边方向)为马氏体孪晶最有利再取向方向. 沿 m 和 h 边多次压缩后可见, m 边不再出现应力平台且应力越压越高, 这表明该方向已经不再出现孪晶再取向, 而且越来越多的位错被引入, 从而增加了压缩应力; 而 h 边易压缩方向的应力平台越压越低同时走势更平, 这说明有利取向的马氏体变体的择优排列进一步提高, 对应孪晶再取向应变增大.

图 6 为 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ 单晶试样的多次压缩曲线.



(a)



(b)

图 4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 单晶切割试样 $[100], \langle 110 \rangle$ 在 (100) 极图上的位置

Fig.4 Positions of the $[100]$ (a) and $\langle 110 \rangle$ (b) on (100) pole figure for the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ single crystal cut along 3 edges, $m \parallel [010], n \parallel [001]$ and $h \parallel [100]$, showing the cut difference to be about 5°

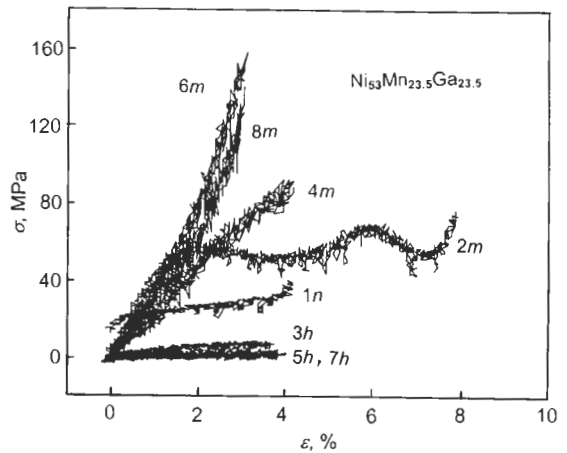


图 5 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 单晶试样的应力 - 应变重复压缩曲线

Fig.5 Repeatedly compressive stress-strain ($\sigma-\epsilon$) curves along the different directions of $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ single crystal, the numbers showing the compressive sequence and m, n, h the compressive directions along about $[001], [010], [100]$, respectively, the easy compressive direction to be the h axis direction

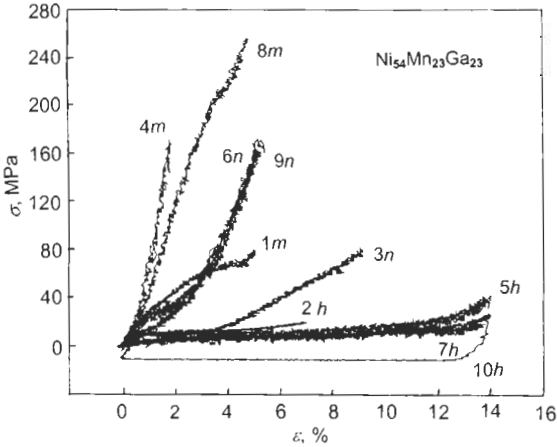


图 6 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ 单晶试样的应力 - 应变重复压缩曲线

Fig.6 Repeatedly compressive stress-strain curves along different directions of $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ single crystal

情况基本与 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 单晶试样相似, 说明无调制型马氏体单晶的最易压缩方向也是 h 边方向 (即单晶生长方向). 但无调制型马氏体易压缩方向对应的应力平台较调制型马氏体高, 约为 20 MPa, 且对应应变约为 13%. 本文作者认为, 两者所对应的应力平台的高低与其马氏体类型有关. 本实验获得的 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 调制型马氏体为 7M 马氏体结构^[12], 每 7 个原子层为 1 个周期, 层与层之间原子错排度小, 在应力作用下, 每层只要有较小的晶格移动就可实现孪晶再取向; 而 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ 无调制型马氏体结构^[13]中, 各原子层互相重叠, 在应力作用下原子层之间相互错动引起的晶格移动大, 故所需要的推动力也大, 表现为孪晶再取向应力大. 因此, 调制型马氏体所对应的应力平台远比无调制型马氏体的低, 这样在较小的磁场作用下, 就有可能通过磁场诱发应变.

对于在同一试样上出现的沿孪晶最有利再取向方向应力平台降低的现象的原因, 本文作者认为是: 经淬火处理的试样中, 根据能量最低原理, 初始状态的马氏体由多种变体互相交错呈自协作排列. 当沿某一方向压缩时, 有利方向排列的孪晶可以部分地将偏离该方向较小的孪晶带动, 诱发其沿有利方向重新排列. 经多次压缩后, 孪晶几乎均沿最有利方向排列, 形成近单变体. 因此, 出现了沿最有利孪晶再取向方向压缩、应力平台逐渐降低现象. 如果长方体试样的方向为准确的 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$, 且内部结构缺陷较少, 在外力压缩作用下可以将马氏体多变体转变成单变体状态. 此时只需很小外力即可推动单变体再取向, 由一个单变体变成另一方向的单变体, 从而实现超大应变.

压缩前、后的极图测量结果表明, 压缩能有效地提高马氏体变体的有序化、择优化, 并由多变体状态转变成近单变体状态. 图 7a, b 分别为 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 试样

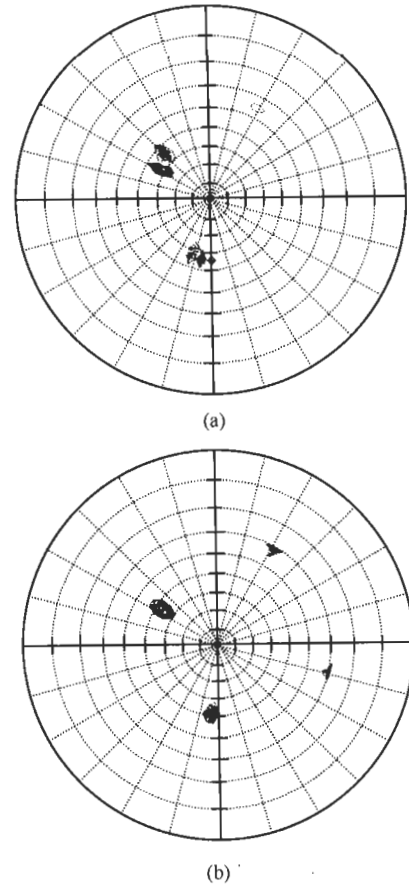


图 7 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 单晶试样 $\langle 110 \rangle$ 方向压缩前、后在 (100) 极图上的位置

Fig.7 Positions of $\langle 110 \rangle$ direction on (100) pole figure of the $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ single crystal before (a) and after (b) compression, showing crystal orientation changed and twinning crystal disappearing

$\langle 110 \rangle$ 取向压缩前、后在 (100) 极图上的位置. 图 7a 中 1 个取向点分裂为 2 个, 表明存在孪晶. 此外, II 和 III 象限取向点未测出与该晶体切割时取向偏差有关. 对比两图可见, 压缩后晶体的取向发生改变, 切割的 h 边更加接近 $[100]$ 方向, 孪晶消失.

3 结论

(1) 沿区熔法制备的 Ni-Mn-Ga 单晶生长方向压缩, 马氏体孪晶的应力平台最低, 最有利于马氏体孪晶再取向. 多次压缩后, 应力平台进一步降低, 孪晶再取向应变增大. 沿难压缩方向多次压缩后, 应力 - 应变曲线斜率增高.

(2) 沿不同方向的多次压缩, 可以有效地提高马氏体变体择优取向, 实现由多变体到单变体的转变.

(3) 马氏体孪晶再取向应力 - 应变与马氏体结构密切相关, $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$ 调制型马氏体生长方向的孪晶再取向应力只有 3—7 MPa, 而 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ 非调制型马氏体生长方向的孪晶再取向应力约为 20 MPa.

参考文献

- [1] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S. *Philos Mag*, 1984; 49B: 295
- [2] Ullakko K, Huang J K, Kokorin V V, O'Handley R C. *Scr Mater*, 1997; 36: 1133
- [3] Jiang B H, Zhou W M, Liu Y, Qi X. *Mater Sci Forum*, 2003; 426-432: 2285
- [4] Gao Z Y, Cai W, Zhao L C, Wu G H, Chen J L, Zhan W S. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2003; 13(1): 42
- [5] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C. *Appl Phys Lett*, 2000; 77: 886
- [6] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N, Ullakko K. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 1746
- [7] Wu G H, Wang W H, Chen J L, Ao L, Liu Z H, Zhan W S. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 634
- [8] O'Handley R C. *J Appl Phys*, 1998; 83: 3263
- [9] Sozinov A, Likhachev A A, Ullakko K. *IEEE Trans Magn*, 2002; 38: 2814
- [10] Murray S J, O'Handley R C, Allen S M. *J Appl Phys*, 2001; 89: 1295
- [11] Jiang C B, Feng G, Xu H B. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 1619
- [12] Liu Z H, Wu G H, Wang W H, Chen J L, Ao L. *Acta Phys Sin*, 2002; 51: 640
(柳祝红, 吴光恒, 王文洪, 陈京兰, 敖玲. 物理学报, 2002; 51: 640)
- [13] Pons J, Chernenko V A, Santamarta R, Cesari E. *Acta Mater*, 2000; 48: 3027